توالی و سازوکار واکنش‌ها در دستگاه ایلمِنایت و آلومینیم*

راضیه خوشحال[(۱)]		منصور سلطانیه[(۲)]		محمدعلی بوترابی[(۳)]

چکیده

در این تحقیق، واکنش‌های بین ایلمِنایت و آلومینیم به‌منظور تعیین اوّلین مرحله از واکنش‌های دستگاه ایلمِنایت، آلومینیم و گرافیت با هدف تولید مواد مرکب Al_2O_3-TiC/Fe بررسی شده است. برای این‌منظور، ایلمِنایت خالص تهیّه شد. سپس، ایلمِنایت و آلومینیم با نسبت مولی ۱ به ۲ مخلوط شدند و پس از فشرده شدن، در دماهای بحرانی به‌دست آمده از آزمون DTA عملیّات حرارتی شدند. مشخص شد که ابتدا آلومینیم ذوب می‌شود و در ادامه، با ایلمِنایت وارد واکنش می‌شود. در مراحل ابتدایی واکنش ایلمِنایت و آلومینیم، آهن، تیتانیم و آلومینا تشکیل می‌شوند. با گذشت زمان، ذرات کروی Fe_2Ti در ساختار زمینه‌ی آلومینا و تیتانیا ایجاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی ایلمِنایت، آلومینیم، مواد مرکب Fe-TiC/Al_2O_3.

Sequence and Mechanism of Reactions in Ilmenite and Aluminum System

R. Khoshhal	M. Soltanieh	M. A. Boutorabi

Abstract

In this research, the first step of reactions in ilmenite-aluminum-graphite system for the formation of Al_2O_3-TiC/Fe composites was investigated by the study of the binary system of aluminum and ilmenite. The milled and pressed samples prepared by the synthesized ilmenite and aluminum powders having the molar ratio of 1:2 were heat treated at the critical temperatures obtained from DTA analysis. It was found that a transient Fe phase is formed along with TiO_2. The spherical shaped Fe_2Ti phase was then formed in the matrix consisting of TiO_2 and Al_2O_3.

Key Word Ilmenite, Aluminum, Fe-TiC/Al_2O_3 Composites.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۱/٤ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۰۳/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، ستادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی بیرجند.

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

امروزه مواد مرکب Al_2O_3/TiC به‌عنوان ابزار برش برای ماشین‌کاری سریع فولاد و چدن، مورد توجه قرار گرفته‌اند [1]. این دسته از مواد، قابلیّت ماشین‌کاری با سرعت‌های بالا و تولید سطحی مناسب از ماده‌ی برش یافته را ایجاد می‌کنند [2]. افزودن TiC به Al_2O_3، موجب افزایش چقرمگی محصول می‌شود [3]. با این‌وجود، پایین بودن چقرمگی مواد مرکب Al_2O_3/TiC [4,5]، هم‌چنان از معایب آن‌ها به‌حساب می‌آید. مشخص شده است که افزودن فلزی چون آهن به این مواد مرکب، افزایش استحکام کششی و چقرمگی را به‌همراه خواهد داشت [6,7]. مواد مرکب Al_2O_3/TiC را با روش‌های مختلفی مانند سنتز احتراقی TiO_2، Al و C [8]، استفاده از پودرهای تیتانیم در کنار آلومینیم و کربن [9,10]، و تف‌جوشی پودرهای TiC و Al_2O_3 [3] تولید می‌کنند. از آنجا که روش‌های سنتی تهیّه‌ی این مواد مرکب مستلزم صرف هزینه و انرژی زیادی است، اگر بتوان از روش و یا مواد اولیّه‌ی ارزان قیمت برای تولید این نوع مواد مرکب استفاده کرد، هزینه‌ی تمام شده‌ی محصول نهایی به‌شدّت کاهش خواهد یافت. برای این‌منظور، تولید درجای این مواد مرکب به‌روش سنتز احتراقی ایلمِنایت، آلومینیم و کربن بررسی شده است [11-16]. روش سنتز احتراقی به‌علّت مصرف کم انرژی، روشی مقرون به صرفه به‌حساب می‌آید [17]. از طرف دیگر، ایلمِنایت ماده‌ی اولیّه‌ی ارزان قیمتی است که تیتانیم و آهن را به‌صورت درجا در خود دارد. افزون بر این، مطابق با واکنش (۱)، امکان تولید ماده‌ی مرکب $Al_2O_3/TiC\text{-}Fe$ به‌صورت درجا وجود دارد، چرا که دمای آدیاباتیک آن، برابر با ۲٤۷۲/۷ °C است که بالاتر از حد دمای مِرژانُف (T_{ad} > 1527 °C) است. در نتیجه، این واکنش می‌تواند به‌صورت سنتز احتراقی خود پیش‌رونده انجام شود [17]:

$$FeTiO_3 + 2Al + C = Fe + TiC + Al_2O_3 \qquad (۱)$$

سازوکار روشنی برای واکنش ایلمِنایت، آلومینیم و کربن با نسبت مولی واکنش (۱) برای تولید ماده‌ی مرکب $TiC/Al_2O_3\text{-}Fe$ موجود نیست. از یک طرف، تحقیقات بسیار محدودی بر روی سازوکار این فرایند انجام شده است و از طرف دیگر، در بین سازوکارهای مطرح شده نیز تناقضات و ابهاماتی وجود دارد. برای مثال، در سازوکار ارائه شده توسط ژو [12]، که سنتز دما بالای خود پیش‌رونده (SHS, self propagating high temperature synthesis) را بر روی مجموعه‌ی سه‌تایی ایلمِنایت، آلومینیم و گرافیت اعمال کرده است، اثری از نقش و نحوه‌ی حضور آهن موجود نیست و هم‌چنین، اسمی از آلومینای تولیدی به میان نیامده است. افزون بر این، در این تحقیق به مراحل میانی توجهی نشده است و تمامی نتیجه‌گیری‌ها تنها بر اساس نتایج نمونه قبل و بعد از واکنش انجام شده است. تانگ [15]، نیز با انجام عملیّات حرارتی در دماهای ۷۰۰ °C تا ۱٤۰۰ °C در دستگاه فوق‌الذکر، نتایجی را به‌دست آورده است که در مواردی صحیح به‌نظر نمی‌رسند. برای مثال، احتمالاً در تشخیص نوع فازهای میانی دچار اشتباه شده است. هم‌چنین، با وجود اتمام آلومینیم، ادامه‌ی برخی از فرایندها را ناشی از واکنش بعضی ترکیب‌ها با آلومینیم می‌داند. بنابراین، احتمالاً نمی‌توان به نتیجه‌گیری‌های انجام شده در این تحقیق نیز به‌طور کامل اعتماد کرد. سایر محققین نیز چندان به سازوکار این دستگاه نپرداخته‌اند. در چنین شرایطی، لزوم پرداختن با جزئیات و دقت بیش‌تر به سازوکار موجود درک می‌شود. از طرف دیگر، از مطالعات انجام شده این‌گونه برداشت می‌شود که اوّلین مرحله از واکنش ایلمِنایت، آلومینیم و گرافیت، واکنش ایلمِنایت و آلومینیم است. بنابراین، هدف از انجام این پژوهش، تعیین روند و توالی نسبتاً دقیق واکنش‌ها و سازوکار و عوامل و علل انجام آن‌ها در دستگاه دوتایی ایلمِنایت و آلومینیم تعریف شده است.

روش انجام تحقیق

روش انجام تحقیق به دو مرحله تقسیم می‌شود:

تولید ایلمِنایت خالص

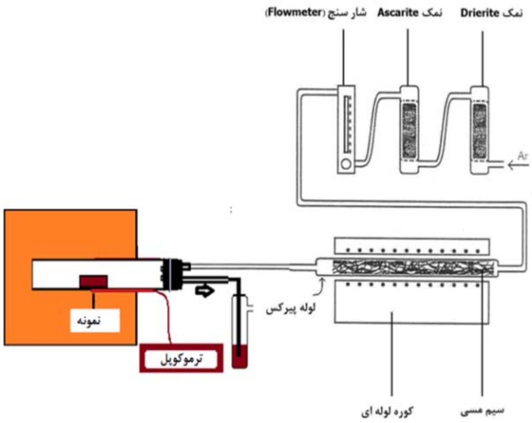
تولید ایلمِنایت بر اساس واکنش (۲) انجام گرفت:

$$Fe + Fe_2O_3 + 3TiO_2 = 3FeTiO_3 \qquad (۲)$$

برای رسیدن به این هدف، ۳/۷۸ گرم پودر آهن (با خلوص ۹۹/۵ درصد و اندازه ذرات کم‌تر از µm ۱۰ تهیّه شده از شرکت مِرک) با ۵/۴۱ گرم پودر TiO_2 (با خلوص ۹۸ درصد و اندازه ذرات کم‌تر از ۴۵ µm تهیّه شده از شرکت Crimea Titan PJSC) و ۱۰/۸۱ گرم پودر Fe_2O_3 (با خلوص ۹۶/۵ درصد و اندازه ذرات کم‌تر از ٦٤ µm تهیّه شده از شرکت Crimea Titan PJSC) انتخاب شد و به‌مدّت زمان ۱۰ دقیقه در آسیای سریع با سرعت ٤۰۰ دور بر دقیقه با محفظه‌ی آلومینایی حاوی ١٦ کره‌ی آلومینایی با متوسط اندازه‌ی گلوله‌ی ۲۰ میلی‌متر مخلوط شد.

نسبت گلوله به پودر (BPR) برابر با (۱:۵) در نظر گرفته شد. پس از فرایند آسیاکاری، مجموعه پودرهای مخلوط شده درون قالبی به‌قطر ۱ سانتی‌متر تحت فشار $40\ ton/cm^2$ متراکم شد تا سطح تماس مناسبی بین ذرات مواد اولیّه ایجاد شود. در مرحله‌ی بعد، نمونه‌های به‌دست آمده به‌مدّت زمان ٤٨ ساعت در دمای ۱۱۰۰ °C درون محیط گاز آرگون در مجموعه‌ی طرّاحی شده در شکل (۱) قرار گرفتند.

مجموعه‌ی طرّاحی شده در شکل (۱)، برای حذف ناخالصی‌های گاز آرگون طرّاحی و استفاده شد. گاز آرگون با عبور از کوره‌ای حاوی سیم‌های مس خالص حرارت دیده تا دمای ۵۵۰ °C، اکسیژن خود را از دست داد و با عبور از مسیر حاوی دریرایت (Drierite) و اَسکارایت (Ascarite)، به‌ترتیب H_2O و CO_2 را از دست داد. به‌این روش، از اکسایش و تماس محیط با نمونه تا حد ممکن جلوگیری شد.



شکل ۱ مجموعه‌ی طرّاحی شده برای استفاده به‌منظور تهیّه‌ی ایلمِنایت خالص

انجام آزمون (Differential Thermal Analysis) DTA

در این بخش از تحقیق، برای نسبت مولی ۲:۱ از ایلمِنایت و آلومینیم آزمون ((Differential thermal analysis (DTA) انجام شد. برای این‌منظور، ایلمِنایت سنتز شده پس از آسیاکاری به‌مدّت زمان ۲۰ دقیقه در آسیای سریع با ٤۰۰ دور بر دقیقه با ظرف آلومینایی با حجم ٤۰۰ میلی‌لیتر حاوی ١٦ گلوله‌ی آلومینایی با اندازه‌ی متوسط ۲۰ میلی‌متر، با پودر آلومینیم (با خلوص ۹۹/۵ درصد و اندازه ذره‌ی کم‌تر از ٤٥ µm) مخلوط شد و بار دیگر در آسیای سریع فوق‌الذکر به‌مدّت زمان ۱۰ دقیقه با نسبت گلوله به پودر برابر با (۱:۵) قرار گرفت.

از مخلوط‌های پودری با نسبت‌های مولی فوق‌الذکر که تحت آسیاکاری قرار گرفته بودند، ۳۰ میلی‌گرم نمونه‌ی فشرده شده با فشار $40\ ton/cm^2$ تهیّه شد و در دستگاه DTA (NETZSCH STA 409 PC/PG) قرار داده شد. از محیط گاز آرگون و نرخ گرمایش $10\ °C.min^{-1}$ تا رسیدن به دمای ۱۲۰۰ °C استفاده شد (شکل ۲).

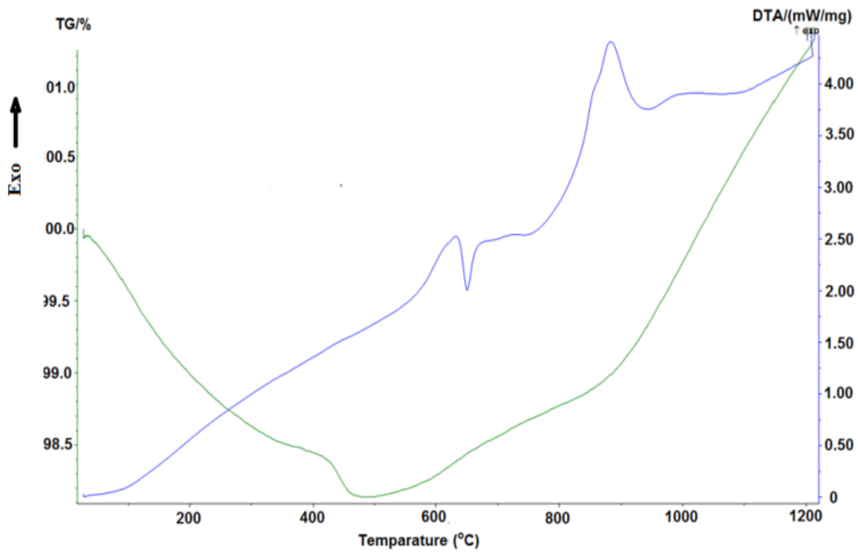
بررسی واکنش‌های مجموعه‌ی پودری ایلمِنایت و آلومینیم

برای این‌منظور، ایلمِنایت سنتز شده در این فرایند با آلومینیم با نسبت‌های مولی ۲:۱ به‌مدّت زمان ۱۰ دقیقه در آسیای سریع مخلوط شد و سپس از این مخلوط، با استفاده از پرس با اعمال فشار $40\ ton/cm^2$، استوانه‌هایی به‌قطر ۱۰ میلی‌متر تهیّه شد و عملیّات حرارتی بر روی آن‌ها انجام شد. دمای عملیّات حرارتی با توجه به نتایج آزمون DTA، دمای پیدایش پیک گرمادِهِ (دمای ۷٤۰ °C) تعیین شد. زمان‌های به‌کار برده شده برابر با ٦، ۱۲، ٢٤، ٣٦ و ٤٨ ساعت در نظر گرفته شد. تمامی آزمون‌ها درون محیط گاز آرگون و در مجموعه‌ی نشان داده شده در شکل (۱) انجام گرفت.

برای بررسی فازهای تولیدی، از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) (دستگاه PHILIPS مدل PW 1800 با ولتاژ و جریان به‌ترتیب 40 kV و 30 mA و پرتوی CuKα (λ = 1.54 Å)) استفاده شد. میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN VEGA/XMU مجهز به (Energy Dispersive Spectroscopy(EDS) برای تعیین مُرفولوژی و ترکیب‌های شیمیایی عنصری به‌کار گرفته شد.

نتایج و بحث

در این مرحله، برای تعیین خواص و ویژگی‌های حرارتی مخلوط پودری ایلمِنایت و آلومینیم با نسبت مولی ۱ به ۲، آزمون(Differential thermal analysis) DTA انجام شد. مشاهده شد که در دمای ٦٤٩ °C، آلومینیم ذوب می‌شود و به‌این ترتیب، یک پیک گرماگیر در نمودار حاصل از آزمون DTA پدیدار می‌شود. با افزایش دما در حدود دمای ۷٤۰ °C، یک واکنش گرمادِهِ شروع می‌شود که در دمای ۸۸۳ °C به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. طرّاحی آزمون‌ها بر اساس نتایج این آزمون انجام شد تا مشخص شود که در نتیجه‌ی وقوع واکنش گرمادهی که در دمای ۷٤۰ °C شروع می‌شود، چه اتفاقاتی در مجموعه می‌افتند.



شکل ۲ نتیجه‌ی آزمون DTA و(Thermogravimetry)TG برای مخلوط پودری ایلمِنایت و آلومینیم (بدون حضور کربن) با نسبت مولی $FeTiO_3 + 2Al$

بررسی مجموعه‌ی پودری ایلمِنایت و آلومینیم با نسبت مولی ۱ به ۲

هدف اصلی در این پژوهش، بررسی مرحله‌ی اوّل سازوکار واکنش ۱ با جزییات کامل بوده است. گفته شد که محققین [14-11]، معتقدند که اوّلین واکنش انجام شده در این مجموعه (ایلمِنایت، آلومینیم و کربن) با حضور کربن، واکنش بین ایلمِنایت و آلومینیم مذاب است. به‌این دلیل، هدف از انجام این پژوهش تعیین واکنش‌هایی است که می‌توانند بین ایلمِنایت و آلومینیم انجام شوند. برای این‌منظور، کربن از مواد اوّلیه‌ی واکنش ۱ حذف شد و نسبت باقی‌مانده‌ی ۱ به ۲ (ایلمنایت به آلومینیم) بررسی شد.

در نتایج آزمون DTA که بر روی مخلوط پودر با نسبت مولی فوق انجام شد (شکل ۲)، دیده شد که در دمای حدود ۷٤۰ °C واکنش ایلمِنایت و آلومینیم مذاب شروع می‌شود. بنابراین، این دما برای بررسی‌های مورد نظر انتخاب شد. در این‌جا نتایج نمونه‌های عملیّات حرارتی شده با توجه به نسبت‌های مولی ۱ به ۲، آورده شده است.

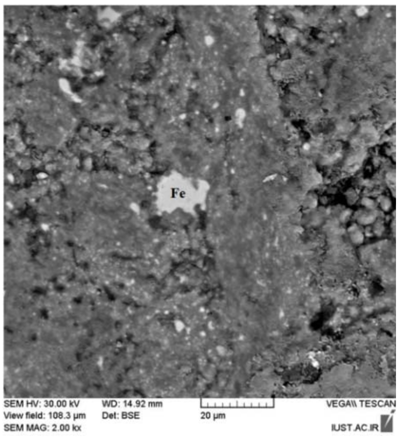
نتایج نمونه‌های با نسبت مولی ۱ به ۲ از ایلمِنایت و آلومینیم

در نتایج به‌دست آمده دیده شد که تا مدّت زمان ۱۲ ساعت هیچ اثری از انجام واکنش در سطح نمونه‌ها به‌چشم نمی‌خورد. برای مثال، تصویرهای SEM حاصل از نمونه‌هایی که ۳ ساعت عملیّات حرارتی شده‌اند، در شکل (۳) آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، اثری از انجام واکنش بین ذرات تا ۳ ساعت دیده نمی‌شود. با گذشت زمان تا ۱۲ ساعت نیز در دیگر نمونه‌ها اثری از انجام واکنش به‌چشم نمی‌خورد. در نهایت پس از ۱۲ ساعت، در مناطقی از نمونه تغییرات رنگ مشاهده می‌شود که حاکی از انجام فعل و انفعالاتی در نمونه است (شکل (۳- الف و ب). نقشه‌ی پراکندگی عنصری تهیّه شده از مناطق سفید رنگ مشخص کرد که این مناطق آهن خالص هستند. به‌کمک آزمون پراش پرتوی ایکس، TiO_2 نیز به‌عنوان فاز تولید شده شناسایی شد. شکل (۳- پ) نشان‌دهنده‌ی این واقعیّت است که ایلمِنایت در مجاورت آلومینیم، به آهن خالص و TiO_2 تبدیل شده است.

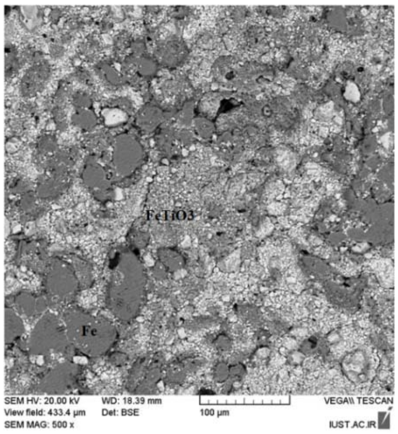
با گذشت زمان تا ۱۵ ساعت، بر تعداد و پراکندگی مناطق سفید رنگ افزوده شده است (شکل (۳- پ)). در شکل (۳- پ)، بخشی از ایلمِنایت که به‌صورت جزئی واکنش داده است، نشان داده شده است. دیده می‌شود که فاز TiO_2 در فصل مشترک ایلمِنایت و آلومینیم ایجاد شده است و در مجاورت آن، فازهای سفید آهن شکل گرفته‌اند. آهن به دو شکل کروی و کشیده ایجاد شده است. از آنجا که در سطح مقطع کلی، فاز سفید رنگ آهن کروی شکل است، احتمال می‌رود که شکل اصلی آن استوانه‌ای باشد که در مقاطعی به‌شکل دایره و در مقاطع دیگر به‌شکل کشیده دیده می‌شوند. در این مرحله (نمونه‌های عملیّات حرارتی شده به‌مدّت ۱۵ ساعت)، از نمونه‌ی نهایی آزمون پراش پرتوی ایکس تهیّه شد (شکل ٤). مشاهده شده که در نمونه‌ی عملیّات حرارتی شده به‌مدّت ۱۵ ساعت در دمای ۷٤۰ °C، فازهای آهن، تیتانیا و آلومینا از مواد اوّلیه شکل گرفته‌اند. ایلمِنایت و آلومینیم باقی‌مانده نیز در نتایج به‌دست آمده از این آزمون قابل مشاهده‌اند.

همان‌طور که در نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس و تصویرهای SEM مشاهده می‌شود، از دو جزء FeO و TiO_2 در ساختار ایلمِنایت، FeO به آهن احیاء شده است، امّا TiO_2 بدون تغییر باقی‌مانده است، چرا که در غیر این‌صورت، می‌باید زیراکسیدهای Ti_3O_5، Ti_2O_3 و TiO در نتایج پراش پرتوی ایکس دیده شوند (شکل (٤)). این‌که چرا اکسید آهن موجود در ایلمِنایت (FeO) احیاء شده ولی اکسید تیتانیم (TiO_2) احیاء نشده است را می‌توان به‌کمک محاسبات انجام شده توسط نرم‌افزار(HSC stands for H ([enthalpy]), S ([entropy]) and Cp([heat capacity]) HSC) [18]، توجیه کرد (شکل (۵)). همان‌طور که شکل (۵) دیده می‌شود، اکسید آهن تمایل بیش‌تری برای احیاء به‌کمک آلومینیم دارد. در نتیجه، اکسید آهن در ابتدای کار به

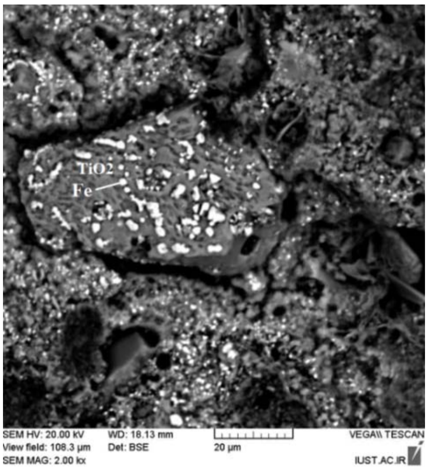
آهن احیاء می‌شود، ولی اکسید تیتانیم احیاء نمی‌شـود.



(ب)

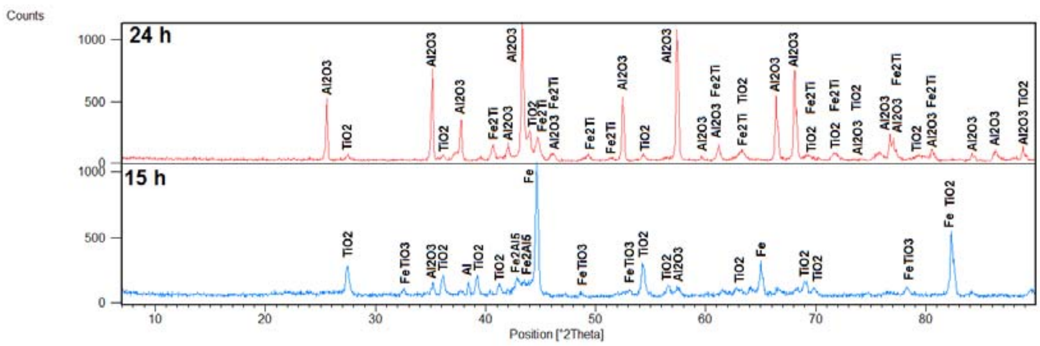


(الف)

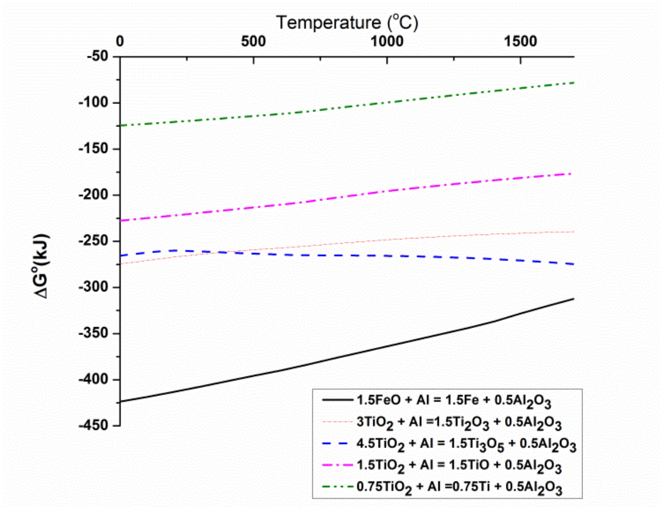


(پ)

شکل ۳ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی تهیّه شده از نمونه‌های با نسبت ایلمِنایت به آلومینیم ۱ به ۲ که به‌مدّت زمان‌های ۳ (الف)، ۱۲ (ب) و ۱۵ (پ) ساعت در دمای ۷٤۰°C عملیّات حرارتی شده‌اند.



شکل ٤ طیف‌های پراش پرتوی ایکس تهیّه شده از نمونه‌ی با نسبت ایلمِنایت به آلومینیم برابر با ۱ به ۲ که به‌مدّت زمان‌های ۱۵ و ۲٤ ساعت در دمای ۷٤۰ °C عملیّات حرارتی شده‌اند.



شکل ۵ مقایسه‌ی تمایل FeO و TiO_2 برای احیاء شدن توسط آلومینیم

پس از ۲٤ ساعت عملیّات حرارتی در دمای ۷٤۰ °C، یک ساختار متخلخل در محصول نهایی مشاهده شد (شکل ٦). در ریزساختار این محصول، ذرات کروی سفید رنگی دیده می‌شوند (شکل ٦) که ترکیب آن به‌کمک آزمون پراش پرتوی ایکس، Fe_2Ti تشخیص داده شد. از نتیجه این آزمون همراه با نقشه‌ی پراکندگی عناصر مربوط به زمینه‌ی محصول نهایی (شکل ٦)، برای تعیین ترکیب زمینه استفاده شد. مشخص شد که زمینه ترکیبی از تیتانیا و آلومینا است. برای اطمینان از این‌که محصول به‌وجود آمده در مدّت زمان ۲٤ ساعت با گذشت زمان تغییر نخواهد کرد، نمونه تا ۷۲ ساعت عملیّات حرارتی شد. دیده شد که ساختار و ترکیب‌های حاصل در ۷۲ ساعت کاملاً با نمونه‌ی عملیّات حرارتی شده به‌مدّت ۲٤ ساعت مشابه است. این به‌آن معنی است که محصول نهایی در این مدّت زمان، متخلخل بوده است (شکل٦). افزون بر این، فاز کروی Fe_2Ti در زمینه‌ی TiO_2 و Al_2O_3 مشابه با نمونه‌ی ۲٤ ساعت عملیّات حرارتی شده، فاز نهایی این محصول را تشکیل داده است (شکل ٦).

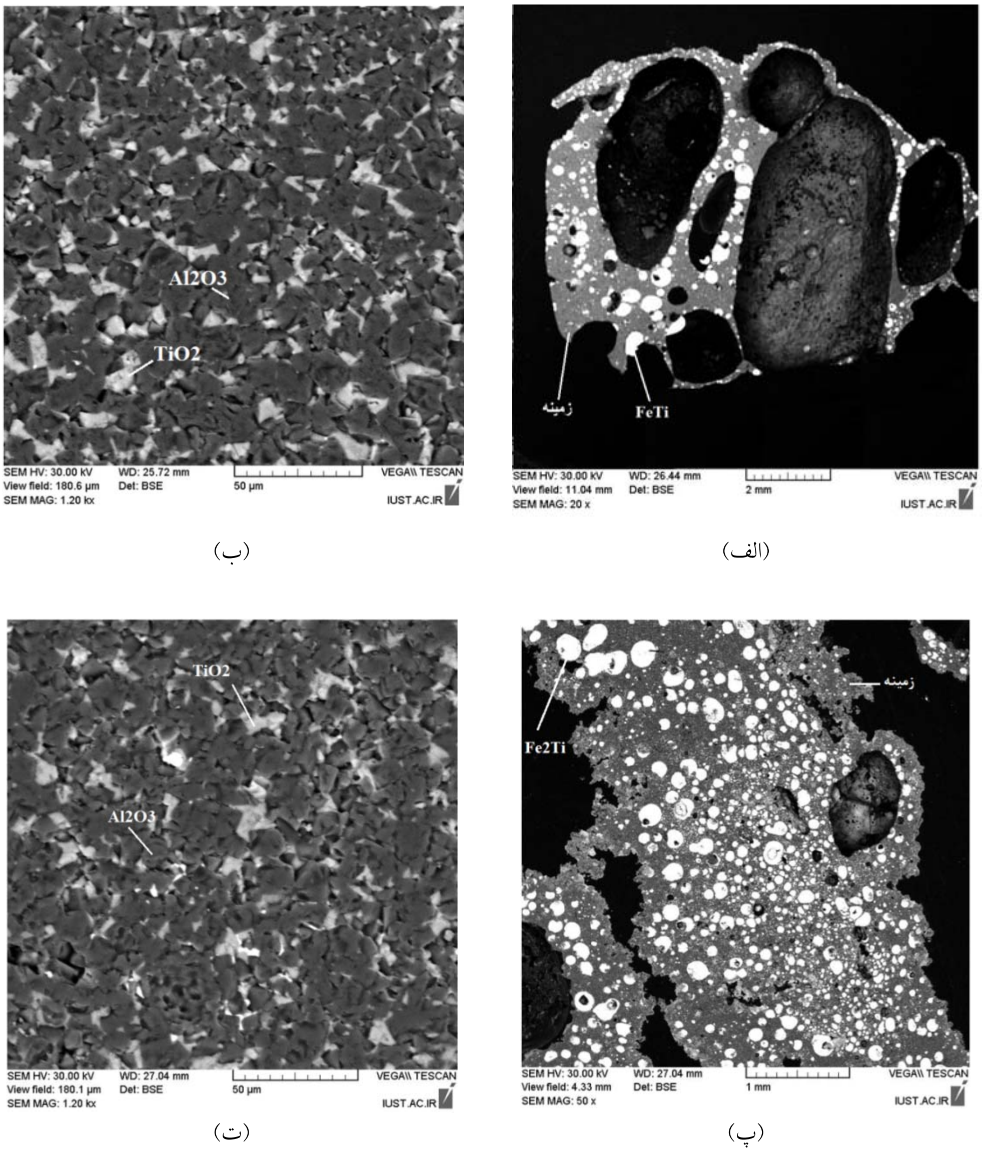
برای بررسی ترمودینامیکی وقوع رخدادهای محتمل در مجموعه‌ی ایلمِنایت و آلومینیم با نسبت ۱ به ۲، از نرم‌افزار HSC استفاده شد (شکل ۷). مشاهده شد که تولید FeTi در این نسبت مولی، کم‌ترین انرژی آزاد را دارد و در نتیجه، می‌باید بیش‌ترین تمایل را برای تشکیل داشته باشد. بنابراین، Fe_2Ti نیز در مقایسه با آهن دارای انرژی تشکیل کم‌تری است. به این‌ترتیب، انتظار می‌رود که تمایل به تشکیل ترکیب‌های FeTi، Fe_2Ti و آهن به‌ترتیب کاهش یابد، امّا این اتّفاق رخ نداده است. پایدارترین فاز (FeTi) تولید نشده است و به‌جای آن، آهن با کم‌ترین تمایل به تشکیل از نقطه نظر ترمودینامیکی، تولید شده است. شاید بتوان این رخداد را این‌گونه توجیه کرد که برای تولید FeTi لازم است تا ۲ مول آلومینیم در کنار ایلمِنایت وجود داشته باشد تا واکنش تولید FeTi انجام شود (واکنش ۵). امّا، چون تماس ذرات تنها در نقاط فصل مشترک ایلمِنایت جامد رخ می‌دهد، ممکن است که کل حجم آلومینیم موجود در دسترس ایلمِنایت قرار نگیرد. بنابراین، فازی در این مجموعه شکل می‌گیرد که کم‌ترین میزان آلومینیم را برای تشکیل نیاز داشته باشد. از بین سه واکنش محتمل برای واکنش تولید آهن، واکنش ۳ کم‌ترین آلومینیم را نیاز دارد و پس از آن، Fe_2Ti (واکنش ٤) میزان کم‌تری آلومینیم نیاز دارد. در نتیجه، اوّلین فاز تولیدی آهن است و پس از آن، Fe_2Ti

در موقعیّت مناسب‌تری برای تشکیل قرار می‌گیرد.

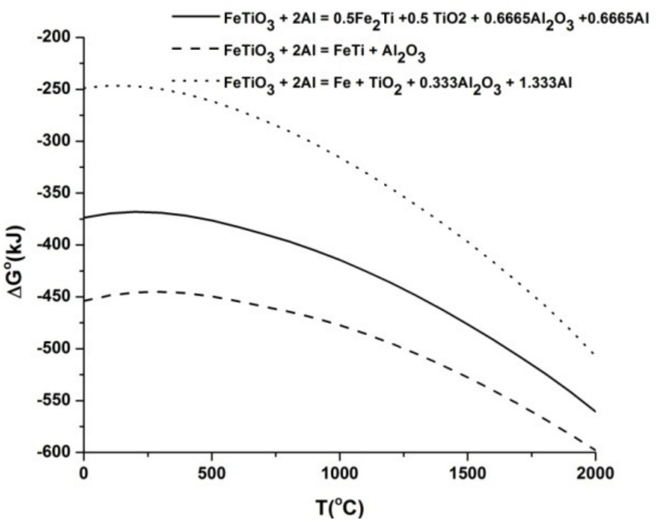
$$FeTiO_3+2Al=Fe+TiO_2+0.333Al_2O_3+1.333Al \quad (۳)$$

$$FeTiO_3+2Al=0.5Fe_2Ti+0.5TiO_2+06665Al_2O_3+0.6665A \quad (٤)$$

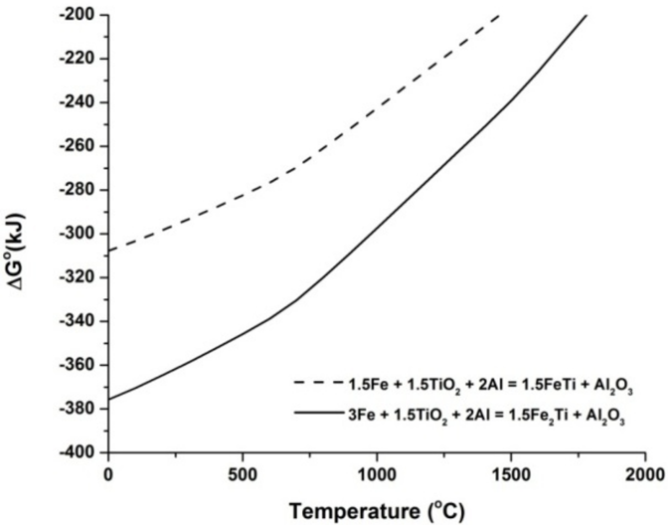
$$FeTiO_3+2Al=FeTi+Al_2O_3 \quad (٥)$$



شکل ٦ تصویرهای SEM از نمونه‌ی با نسبت مولی ایلمِنایت به آلومینیم ۱ به ۲ که در دمای ۷٤۰ °C عملیّات حرارتی شده‌اند. الف) مدّت زمان ۲٤ ساعت، بزرگ‌نمایی کم، ب) مدّت زمان ۲٤ ساعت، بزرگ‌نمایی بالا، پ) مدّت زمان ۷۲ ساعت، بزرگ‌نمایی کم و ت) مدّت زمان ۷۲ ساعت، بزرگ‌نمایی بالا.



شکل ۷ مقایسه‌ی انرژی آزاد گیبس مربوط به واکنش‌های محتمل در مجموعه‌ی ایلمِنایت و آلومینیم با نسبت مولی ۱ به ۲



شکل ۸ بررسی تمایل تشکیل ترکیب‌های Fe_2Ti , FeTi از آهن، تیتانیا و آلومینیم.

پس از به‌وجود آمدن تیتانیا و آهن در ساختار در نتیجه‌ی انجام واکنش ۳، رقابت بین دو واکنش ٦ و۷، تعیین‌کننده‌ی محصول نهایی خواهد بود.

$$3Fe + 1.5TiO_2 + 2Al = 1.5Fe_2Ti + Al_2O_3 \quad (٦)$$

$$1.5Fe + 1.5TiO_2 + 2Al = 1.5FeTi + Al_2O_3 \quad (۷)$$

با مقایسه‌ی انرژی‌های آزاد این دو واکنش که توسط نرم‌افزار HSC محاسبه شده است، مشخص می‌شود که ترکیب Fe_2Ti تمایل بیش‌تری را برای تولید دارد. در محصول نهایی تولید شده با نسبت مولی ۱ به ۲ از ایلمِنایت به آلومینیم پس از ۷۲ و ٢٤ ساعت عملیّات حرارتی در دمای ۷٤۰°C، Fe_2Ti به‌عنوان محصول نهایی به‌جای FeTi دیده شد (شکل ۸).

نتیجه‌گیری

– در این تحقیق، ایلمِنایت خالص با موفقیّت سنتز شد

تا از حضور ناخالصی‌هایی که نحوه‌ی تأثیر آن‌ها بر واکنش‌ها مشخص نیست، جلوگیری شود.

- مرحله‌ی اوّل از واکنش‌های محتمل بین ایلمِنایت، آلومینیم و گرافیت که به واکنش ایلمِنایت و آلومینیم مربوط می‌شد، با تحلیل دستگاه دوتایی ایلمِنایت و آلومینیم بدون حضور گرافیت، بررسی شد.

- هنگامی که پودرهای ایلمِنایت و آلومینیم با نسبت مولی ۱ به ۲ مخلوط و در دمای ۷٤۰ °C درون محیط گاز آرگون عملیّات حرارتی شدند، ابتدا در اثر واکنش مواد اوّلیه، آهن، تیتانیا و آلومینا شکل گرفتند. سپس، محصولات حاصل از مرحله‌ی قبل و آلومینیم باقی‌مانده واکنش دادند و Fe_2Ti در بستری از تیتانیا و آلومینا شکل گرفت.

مراجع

1. Hajalilou. A, Hashim .M, Nahavandi. M, and Ismail .I, "Mechanochemical carboaluminothermic reduction of rutile to produce TiC–Al_2O_3 nanocomposite," *Advanced Powder Technology,* Vol. 25, pp. 423-429, (2014).
2. Senthil Kumar. A, Raja Durai. A, and Sornakumar. T, "Machinability of hardened steel using alumina based ceramic cutting tools," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,* Vol. 21, pp. 109-117, (2003).
3. Geric. K, "Ceramics Tool Materials with Alumina Matrix," ADEKOMay 18th 2010.
4. Yin. Z, Huang. C, Zou. B, Liu. H, Zhu. H, and Wang. J, "High temperature mechanical properties of Al_2O_3/TiC micro–nano-composite ceramic tool materials," *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 8877-8883, (2013).
5. Yin. Z, Huang. C, Zou. B, Liu. H, Zhu. H, and Wang. J, "Study of the mechanical properties, strengthening and toughening mechanisms of Al_2O_3/TiC micro-nano-composite ceramic tool material," *Materials Science and Engineering*: A, Vol. 577, pp. 9-15, (2013).
6. Chen. X, Zhai. H, Wang. W, Li. S and Huang. Z, "A TiC_x reinforced Fe (Al) matrix composite using in-situ reaction," *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 23, pp. 13-17, (2013).
7. Arsenault. R. J, Fishman, S, and Taya. M, "Deformation and fracture behavior of metal-ceramic matrix composite materials," *Progress in Materials Science*, Vol. 38, pp. 1-157, (1994).
8. Lee. J. H, Ko. S. K, and Won. C. W, "Sintering behavior of Al_2O_3-TiC composite powder prepared by SHS process," *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, pp. 989 –996, (2001).
9. Zhang. Y, Wang. L, Jiang. W, Bai. G, and Che. L, "Effect of Fabrication Method on Microstructure and Properties of Al_2O_3–TiC Composites," *Materials Transactions,* Vol. 46, pp. 2015-2019, (2005).
10. Mahmoodian. R, Hassan. M. A, Rahbari. R. G, Yahya. R, and Hamdi. M, "A novel fabrication method for TiC–Al_2O_3–Fe functional material under centrifugal acceleration," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 50, pp. 187-192, (2013).

11. Zou. Z, Li. J, and Wu. Y, "The Study of Self-propagating High-temperature Synthesis of TiC-Al_2O_3/Fe Composites from Natural Ilmenite " *Key Engineering Materials*, Vol. 280-283, pp. 1103-1106, (2005).
12. Zou Z, Yin. C, Wu. Y, and Li. X, "Fabrication of Fe-Al intermetallic/TiC-Al_2O_3 ceramic composites from ilmenite by reaction sintering," *Key Engineering Materials*, Vol. 336-338, pp. 1501-1504, (2007).
13. Zou. Z, Wu. Y, C. Yin, and Li. X, "Preparation of Fe-Al intermetallic / TiC-Al_2O_3 ceramic composites from ilmenite by SHS," *Journal Wuhan University of Technology,* Materials Science Edition, Vol. 22, pp. 706-709, (2007).
14. Willis. P. E, Welham, N. J and Kerr. A, "Ambient temperature formation of an alumina-titanium carbide-metal ceramic," *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 18, pp. 701-708, (1998).
15. Tang. A, Liu. S, and Pan. F, "Novel approaches to produce Al_2O_3–TiC/TiCN–Fe composite powders directly from ilmenite," *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 23, pp. 501-507, (2013).
16. Zargaran. I, "Preparation of TiC-Al_2O_3/Fe composites using combustion synthesis from ilmenite " *M.Sc thesis*, Departman of material engineering Tehran University, Iran, (2005).
17. Suryanarayana. C, "Non - Equilibrium Processing of Material", 1 ed. Vol. 2: *Pergamon Materials series*, (1999).
18. "HSC Chemistry " Vol. A. Roine, 5.11 ed. Finland: Outokumpu Research Oy .Pori.